

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

20w. US 3, 799, 886

8

51

Int. Cl.:

B 01 j, 11/46

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 g, 11/46

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 106 796

Aktenzeichen: P 21 06 796.9

Anmeldetag: 12. Februar 1971

Offenlegungstag: 24. August 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Wacker-Chemie GmbH, 8000 München

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Felice, Klaus, Dr., 8405 Donaustauf;  
Sedlmeier, Josef, Dr., 8000 München;  
Gierer, Walter, 8400 Regensburg;  
Frey, Werner, Dr.; Wiedemann, Otto, Dr.; 8000 München.

DT 2 106 796

WACKER - CHEMIE  
G M B H

München, den 12.2.1971  
VI/Pat.Abt./Dr.Rö/Ne

Wa 7103

Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, die aus mit Vanadiumpentoxid und Titandioxid überzogenen Trägerkörpern bestehen, sind schon lange bekannt. Die Herstellung kann nach der niederländischen Patentschrift 64 720 z.B. so erfolgen, daß eine wässrige Lösung oder Suspension von Titanylsulfat mit einer gesättigten Lösung von Ammoniummetavanadat heiß gefällt und der Niederschlag in einer Dragiertrommel auf den Trägerkörper aufgebracht wird. Bei der nachfolgenden Calcinierung geht der Niederschlag in eine Mischung von Vanadiumpentoxid und Titandioxid (Anatas) über. Die so hergestellten Katalysatoren sind bereits bei Salzbad-Temperaturen von 300-340° wirksam; sie haben jedoch anfänglich eine hohe Totaloxydation zur Folge.

Eine andere Methode zur Herstellung solcher Katalysatoren ist in den US-Patentschriften 2,035,606 und 2,625,554 angegeben. Hier wird z.B. eine Suspension von Vanadiumpentoxid und Titandioxid auf die erhitzten Trägerkörper aufgesprüht. Dabei entstehen unter Verwendung von handelsüblichem Anatas Katalysatoren, die bei Salzbadtemperaturen von 400° und mehr etwa 2 Wochen benötigen, bis sie ein ausreichend reines Phthalsäureanhydrid liefern.

Weiterhin wird in der belgischen Patentschrift 721 850 vorgeschlagen, den mit Anatas hergestellten Katalysatoren Verbindungen von Aluminium, Lithium oder Zirkon zuzusetzen. Diese Zusätze haben sich aber nicht bewährt, da sie keine Verbesserung der Produktqualität bewirken. In der deutschen Offenlegungsschrift 1 935 008 wird ein Verfahren zur Reinigung solchermaßen erhaltenen Rohprodukts beschrieben. Dabei wird das unreine Anhydrid nochmals bei erhöhter Temperatur zusammen mit Luft über einen Vanadiumpentoxid-Titandioxid-Katalysator geleitet.

Gegenstand der Erfindung sind Trägerkatalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit einem Überzug aus Vanadiumpentoxid und Titandioxid, der nach 5-stündigem Tempern bei  $400^{\circ}\text{C}$  eine BET-Oberfläche von  $15-100\text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise 25 -  $50\text{ m}^2/\text{g}$ , aufweist.

Nach den Angaben der französischen Patentschrift 1.559.351 sollte man, bei Verwendung von Katalysatoren aus Titandioxid und Vanadiumpentoxid mit großer Oberfläche ohne Zusatz des moderierend wirkenden Kalziumpyrosulfats, wie sie erfindungsgemäß verwendet werden, anstatt einer Oxidation zu Phthalsäureanhydrid, eine vollständige Oxidation der organischen Ausgangsprodukte zu Kohlenstoffoxiden und Wasser erwarten. Im Gegensatz dazu wurde festgestellt, daß mit den hier beanspruchten Träger-Katalysatoren ausgezeichnete Ausbeuten und eine Reihe zusätzlicher Vorteile erreicht werden.

Die Qualität des abgeschiedenen Fthalsäureanhydrids ist schon beim Anfahren der Anlage von Anfang an gut. Die für das Einsetzen der exothermen Reaktion charakteristische Anspringtemperatur liegt um  $20 - 50^{\circ}$  tiefer als bei Verwendung von üblichem Anatas. Bei länger dauernden Reparaturen können dadurch die etwas abgekühlten Reaktionsöfen leichter wieder angefahren werden. Ebenfalls günstiger ist das Verhalten bei unterschiedlicher Belastung der Reaktoren, die z. B. durch Betriebsstörungen erforderlich werden kann, da dabei keine wesentlichen Ausbeuteminderungen auftreten. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß auch die Empfindlichkeit gegen eine Katalysatorvergiftung durch Verunreinigung mit Rost geringer ist.

Es hat sich gezeigt, daß diese Vorteile nur erreicht werden können, wenn ein Katalysator eingesetzt wird, dessen BET-Oberfläche nach 5-stündigem <sup>Tempern</sup> Glühen bei  $400^{\circ} \text{C}$  <sup>über eine</sup>  $15 - 100 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist. Die Eignung des Katalysators wird an einer Probe, die wie beschrieben <sup>getempert</sup> ~~geglüht~~ wird, festgestellt. Der Katalysator braucht dieser Behandlung nicht unterworfen zu werden.

Die BET-Oberfläche des Katalysators <sup>über eine</sup> wird im wesentlichen von dem verwendeten Titandioxid bestimmt. Deshalb ist die Wahl des eingesetzten Titandioxids von entscheidender Bedeutung.

Handelsüblicher Anatas wird großtechnisch als Pigment mit einer BET-Oberfläche von  $7 - 11 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer Teilchengröße von

0,1 - 0,14  $\mu$ m durch Glühen von frisch gefälltem, wasserhaltigem Titandioxid, auch Titandioxid-Hydrat genannt, bei 800° hergestellt. Das Hydrat hat eine sehr große Oberfläche, die auch nach dem Tempern bei 400° noch über 100 m<sup>2</sup>/g liegt. Sowohl Anatas wie auch Titandioxid-Hydrat sind für sich allein als Katalysatorkomponente für die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren nicht geeignet. Es hat sich jedoch gezeigt, daß Trägerkatalysatoren, deren Überzug eine Mischung aus Anatas (BET-Oberfläche 7 - 11 m<sup>2</sup>/g) und Titandioxid-Hydrat (BET-Oberfläche > 100 m<sup>2</sup>/g) enthält, besonders geeignet sind. Die Überzüge haben dabei hauptsächlich Porenradien (mit dem Quecksilberporosimeter gemessen) zwischen 500 und 2500 Å, insbesondere zwischen 1000 und 1300 Å. Anatas und Titandioxid-Hydrat sind bevorzugt im Verhältnis, bezogen auf Gramm Titandioxid, von 1 bis 4 zu 1 enthalten. Das Titandioxid-Hydrat kann ganz oder teilweise auch in Form von Mischfällungen mit Vanadiumpentoxid zugesetzt werden. Sowohl Anatas wie auch Titandioxid-Hydrat sind in hoher Reinheit und gleichbleibender Qualität großtechnisch leicht zugänglich. Dies ist für die Güte der Katalysatorüberzüge von großer Bedeutung.

Grundsätzlich ist es möglich, als Titandioxid auch Anatas zu verwenden, der nicht bei 800° C geglüht wurde, sondern etwa bei 550° C. Dabei erhält man ein Produkt mit BET-Oberflächen von beispielsweise 70 m<sup>2</sup>/g. Eigenartigerweise wurden jedoch bei gleicher Oberfläche mit Mischungen etwas bessere Ergeb-

nisse erhalten. Zudem ist es auch möglich durch Hydrolyse von Titan-tetrachlorid in der Gasphase geeignetes Titandioxid herzustellen.

Das Atomverhältnis Titan zu Vanadium und die Dicke des Überzugs können nach dem bekannten Stand der Technik gewählt werden. In der genannten niederländischen Patentschrift 64 720 sind z. B. Katalysatoren mit einem Verhältnis von 1,1 bis 5 zu 1 und einer Überzugsmenge von 30 bis 80 g pro Liter Trägerkörper beschrieben. Vanadiumpentoxid kann als solches oder in Form von Verbindungen eingesetzt werden, die wie z. B. Ammoniummetavanadat bei höherer Temperatur in Vanadiumpentoxid übergehen. Die spez. Oberfläche von Vanadiumpentoxid, das bei 400° getempert wurde, ist so gering, daß die Form des Zusatzes keine Rolle spielt.

Vanadiumpentoxid kann auch in Form von Mischfällungen mit Titandioxid eingesetzt werden. Mischfällungen nach dem Verfahren der genannten niederländischen Patentschrift oder abgewandelten Fällungsverfahren geben bei sorgfältigem Auswaschen der Niederschläge Produkte, deren Oberfläche erheblich mehr als 100 m<sup>2</sup>/g beträgt. Eine Reduzierung auf die zur Herstellung guter Katalysatoren erforderliche Größe kann durch geeignete Temperaturbehandlung und Mahlung erfolgen. Zur gemeinsamen Fällung kann man von handelsüblichem Titanylsulfat ausgehen oder von schwefelsauren Lösungen, die z. B. aus hochgereinigtem Titandioxid-Hydrat für die Gewinnung von Rutilkeimen großtechnisch hergestellt werden. Die Fällung wird

im sauren Bereich bevorzugt bei einem  $p_H$ -Wert von 2 - 4 vorgenommen.

Brauchbare Trägerkörper sind nach dem Stand der Technik Kugeln, Zylinder und ähnliche Körper etwa von Erbsengröße aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Korund, Steingut, Porzellan, Bimsstein oder anderen Silikaten, wie z. B. Magnesiumsilikat. Die Oberfläche der Trägerkörper soll in Übereinstimmung mit Literaturangaben möglichst gering sein. Es wurde festgestellt, daß für die in den meisten Reaktionsöfen verwendeten Rohre mit einem Innendurchmesser von 25 mm Kugeln mit 8 mm besonders gut geeignet sind, weil sie eine hohe Raumausnutzung bei geringem Druckabfall ergeben und die Tendenz zur Bildung von Packungsfehlern beim Einfüllen minimal ist. Für diese Trägerkörper hat sich eine Überzugsmenge von 30 bis 50 g pro Liter und ein Titan zu Vanadium - Verhältnis von 4 bis 5 zu 1 als besonders günstig erwiesen.

Trägerkatalysatoren mit sehr gut haftenden Titandioxid-Vanadiumpentoxidüberzügen, was insbesondere für den Transport und für das Einfüllen der Katalysatoren in die Reaktionsrohre von Bedeutung ist, erhält man, wenn man der Beschichtungssuspension, wie an sich bereits bekannt, ein organisches Bindemittel zusetzt. Dabei treten die in Chem. Ing. Techn. 41, 968 für solche Zusätze beschriebenen Nachteile, wie Verminderung der Ausbeute, nicht auf.



Besonders geeignete organische Bindemittel sind die im Handel erhältlichen, hochfüllstoffverträglichen Copolymerdispersionen auf Basis Styrol-Acrylat, Vinylacetat-Vinyllaurat, Vinylacetat-Äthylen oder Vinylacetat-Maleinat. Zusätze in einer Menge von 10 bis 25 Gew.% Kunstharz bezogen auf die organische Überzugsmasse sind völlig ausreichend. Das Kunstharz wird beim Aufheizen der Reaktionsöfen mit Heißluft völlig herausgebrannt. Die dadurch bedingte Lockerung des Strukturgefüges geht nach einiger Zeit von selbst zurück und hat keine Nachteile für die Lebensdauer der Katalysatoren zur Folge.

Das Aufbringen der Überzüge auf die Trägerkörper kann mit allen dafür üblichen Vorrichtungen erfolgen. Man kann z. B. eine wäßrige Suspension der Bestandteile auf die in einer Dragiertrommel bewegten und erhitzten Trägerkörper so aufsprühen, daß das Wasser sofort beim Auftreffen verdampft. Besonders einfach läßt sich die Beschichtung mit <sup>X</sup> Wirbel<sup>Be</sup>schichtern durchführen, wie sie z. B. in der deutschen Patentschrift 1 280 756 angegeben sind. Bei Suspensionen ohne organische Bindemittel sind Beschichtungstemperaturen über 150° von Vorteil. Bei Zusatz von Kunstharzdispersionen müssen Filmbildung und Filmeigenschaften berücksichtigt werden. Brauchbare Temperaturen liegen etwa im Bereich von 70 - 130° (eine genaue Messung ist schwierig).

geändert gemäß Eingabe

X eingegangen am 9.3.11 <sup>11.1.12</sup>

Die Katalysatoren sind besonders für die Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid geeignet. Es können die üblichen Reaktionsöfen und -bedingungen verwendet werden. Die günstige Salzbadtemperatur liegt je nach BET-Oberfläche und Belastung zwischen 350 und 410°. Da die Oberfläche während des Betriebs abnimmt, verschieben sich diese Temperaturen mit der Zeit etwas nach oben. Als normale Belastung können etwa 4 Normalkubikmeter Luft und 168 g o-Xylol pro Rohr (3 m lang, 25 mm Innendurchmesser) und Stunde angesehen werden. Änderungen im Bereich von 2 - 5 Normalkubikmeter und 100 bis 180 g o-Xylol lassen sich ohne Beeinträchtigung von Ausbeute und Produktqualität durchführen. Der an sich bekannte Zusatz von Schwefel zum o-Xylol oder von Schwefeldioxid zum Reaktionsgas ist nicht unbedingt erforderlich, bringt aber um 1 bis 2 % höhere Ausbeuten. Übliche Mengen sind z. B. 0,05 - 0,3 % Schwefel im o-Xylol oder die entsprechende Menge Schwefeldioxid zum Reaktionsgas.

Alle in den folgenden Beispielen beschriebenen Versuche wurden in Reaktionsöfen mit Rohren von 3 m Länge und 25 mm Innendurchmesser durchgeführt. Die Rohre waren bis zu einer Höhe von 260 cm mit 8 mm Katalysatorkugeln aus porenarmen Magnesiumsilikat gefüllt. (mit Korund, Steinzeug und Porzellan werden gleiche Ergebnisse erzielt). Temperaturangaben beziehen sich stets auf das Salzbad, da eine Bestimmung der Kontakttemperatur mit ziemlichen Fehlern behaftet ist.

geändert gemäß Eingabe  
eingegangen am 9.9.72

Die Belastung betrug 4 Normalkubikmeter Luft und 176 g o-Xylol pro Rohr und Stunde. Das eingesetzte o-Xylol hatte eine Reinheit von 95,7 % und enthielt 0,1 % Schwefel gelöst. Die Ausbeute wurde durch Messung des Volumens des verbrauchten o-Xylols und Wägung des abgeschiedenen Phthalsäureanhydrids bestimmt. Die %-Angaben bedeuten kg abgeschiedenes Phthalsäureanhydrid pro 100 kg verbrauchtes Roh-o-Xylol.

Die Beschichtung der Trägerkörper erfolgte in einer Dragiertrommel bei 70 - 90° mit einer wäßrigen Suspension, die auf 1 l Wasser 450 g Vanadiumpentoxid + Titandioxid und 110 g einer 50%igen Vinylacetat-Vinyllaurat-Copolymerdispersion enthielt. Die Mengen der tatsächlich aufgetragenen Überzugsbestandteile werden in Gramm pro Liter Trägerkugeln angegeben. Anatas ohne besondere Angaben bedeutet Anatas mit 7 - 11 m<sup>2</sup>/g Oberfläche. Bei Titandioxid-Hydrat bezieht sich die Angabe auf das darin enthaltene TiO<sub>2</sub>. Zur Bestimmung der BET-Oberfläche wurden die beschichteten Kugeln im Luftstrom mit einer Steigerung von 100° pro Stunde auf 400° aufgeheizt und dann 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die angegebenen Werte in m<sup>2</sup>/g beziehen sich auf die Überzugsmasse.

Beispiel 1

10

Katalysator: 9 g  $V_2O_5$ , 18 g Anatas, 18 g Titandioxid-Hydrat, BET-Oberfläche: 72-79. Verschiedene Herstellungschargen wurden in einem 200-Rohröfen, einem 10-Rohröfen und mehreren Ein-Rohröfen über Zeiträume bis zu 10 Monaten untersucht. Die Anspringtemperatur lag bei 330-340°. Bei einer Anfahrttemperatur von 360° enthielt das abgeschiedene Anhydrid von Anfang an weniger als 0,02 % Phthalid. Die Ausbeute stieg in den ersten 3-4 Tagen auf über 100 %. Die optimale Salzbadtemperatur im 200-Rohröfen lag bei 370°. Bei stetiger Fahrweise betrug die durchschnittliche Monatsausbeute 103-104 %. Temperaturänderungen im Bereich von 365-385° beeinträchtigten die Ausbeute nicht nachhaltig.

Ein nur mit Anatas (36 g) hergestellter, sonst gleicher Katalysator ergab bei 380° über eine Woche nur Ausbeuten von 20 bis 30 %. Bei 420° wurden zwar nach 2 Wochen Ausbeuten von etwa 100 % erreicht, das Produkt war jedoch mit einem Phthalidgehalt von über 1 % zur Verarbeitung auf reines Phthalsäureanhydrid bei normalem Anlagebetrieb ungeeignet. Nur durch Erhöhen der Überzugsmenge auf das 1,5-fache, Verwendung von 6mm-Trägerkugeln und Verminderung des Vanadiumpentoxidgehaltes auf 4,5 g pro Liter Träger konnte überhaupt ein brauchbares Anhydrid erhalten werden. Während der Anfahrperiode fiel jedoch auch mit derart abgeänderten Katalysatoren minderwertiges Produkt an. Ein Zusatz von Zirkonoxid oder Lithiumsalzen entsprechend der belgischen Patentschrift 721 850 brachte keine merkliche Besserung.

## Beispiel 2

M

508 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  wurden unter Erwärmen und Zusatz von 18ml 28%igem, wässrigen Ammoniak in 13 l Wasser gelöst. In die auf  $90^\circ$  erwärmte Lösung wurden im Verlauf von 15 Minuten 2,88 kg einer Titanyl-sulfatlösung (200 g  $\text{TiO}_2$  und 800 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro Liter) eingerührt. Im Verlauf von weiteren 15 Minuten wurden dann noch 1,4 l wässrige Ammoniaklösung zugefügt bis die Mischung einen  $\text{pH}$ -Wert von 2 aufwies. Dabei schied sich ein hellgelb gefärbter Niederschlag ab. Nachdem noch 2 Stunden bei  $90^\circ$  weitergerührt wurde, wurde der Niederschlag abgesaugt, mehrmals aufgeschlämmt, abzentrifugiert und getrocknet. Er enthielt Vanadiumpentoxid und Titandioxid im Gewichtsverhältnis 1:1.

Katalysator: 16 g Mischfällung, 20 g Anatas, 4 g Titandioxid-Hydrat. BET-Oberfläche 18. Debye-Scherrer-Diagramme des getemperten Überzugs waren mit denen des in Beispiel 1 beschriebenen Katalysators identisch. Der Katalysator wurde in einem Einrohrföfen für 5 Wochen eingesetzt. Durchschnittsausbeute 104 % bei  $400^\circ$ . Phthalidgehalt 0,08 %.

## Beispiel 3

Katalysator: 13 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 15 g Anatas, 15 g Titandioxid-Hydrat. BET-Oberfläche 50.

Der Katalysator wurde in einem Einrohrföfen bei  $380^\circ$  angefahren und brachte bereits am 2. Tag ein Produkt mit weniger als 0,02 % Phthalid in einer Ausbeute von über 100 %. Im Verlauf von 10 Tagen erreichte die Ausbeute 104 %.

209835/0991

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 4

Katalysator: 8,7 g  $V_2O_5$ , 26 g Anatas, 8,7 g Titandioxid-Hydrat, BET-Oberfläche 30-35.

Verschiedene Herstellungsladungen des Katalysators wurden in einem 10-Rohröfen und mehreren Einrohröfen eingesetzt. Bei einer Anfahrtemperatur von  $360^\circ$  wurde von Anfang an ein reines Produkt erzielt. Die Ausbeute erreichte nach 2 Tagen 100 %. Ein Durchschnittsmuster aus 115 Chargen brachte über 3 Monate bei  $390^\circ$  eine Ausbeute von 106 %. Um den Einfluß einer Verunreinigung mit Eisenoxid zu prüfen, wurde einer Charge feinerzerriebener Rost aus einem technischen Ofen in einer Menge von 0,3 % bezogen auf den Überzug zugesetzt. Im Durchschnitt von 3 Wochen bei  $395^\circ$  war die Ausbeute 105,3 %. Der gleiche Rost wurde in gleicher Menge einem chemisch gleich zusammengesetzten Katalysator, der nur mit Anatas (34,7 g) hergestellt wurde, zugesetzt. Der Katalysator wurde dadurch völlig unbrauchbar: bei  $420^\circ$  enthielt das abgeschiedene Anhydrid noch 14 % Phthalid.

Beispiel 5

Katalysator: 8 g  $V_2O_5$ , 25,6 g Anatas, 6,4 g Titandioxid-Hydrat, BET-Oberfläche 22.

Bei  $390^\circ$  wurde im Monatsdurchschnitt eine Ausbeute von 105,3 % erreicht.

Phthalidgehalt des abgeschiedenen Anhydrids: 0,06 %.

X geändert gemäß Eingabe  
eingegangen am 9.3.71 bei 11.1.72

209835/0991

B

Beispiel 6

Katalysator: 9 g  $V_2O_5$ , 14 g Anatas, 22 g Titandioxid-Hydrat,  
BET-Oberfläche 93.

Bei  $375^\circ$  wurde im Monatsdurchschnitt eine Ausbeute von 103,1  
erreicht. Phthalidgehalt des abgeschiedenen Anhydrids 0,03 %.

Beispiel 7

Katalysator: 9 g  $V_2O_5$ , 36 g Anatas durch Tempern bei  $550^\circ$  her-  
gestellt, BET-Oberfläche 52. Bei  $360^\circ$  wurde eine durchschnittliche  
Ausbeute von 102,6 % erreicht.

Beispiel 8

Katalysator: 7 g  $V_2O_5$ , 28 g Anatas durch Hydrolyse von Titan-  
tetrachlorid in der Gasphase hergestellt, BET-Oberfläche 24.  
Bei  $400^\circ$  wurde eine durchschnittliche Ausbeute von 102,4 % er-  
reicht.

M

Patentansprüche

- 1) Trägerkatalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit einem Überzug aus Vanadiumpentoxid und Titandioxid, der nach 5-stündigem Tempern bei 400°C eine BET-Oberfläche von 15-100m<sup>2</sup>/g vorzugsweise 25-50 m<sup>2</sup>/g aufweist.
- 2) Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug eine Mischung von Anatas (BET-Oberfläche 7-11m<sup>2</sup>/g) und Titandioxid-Hydrat (BET-Oberfläche ~~7~~<sup>10</sup> 100m<sup>2</sup>/g) enthält.
- 3) Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug Anatas und Titandioxid-Hydrat auf Gramm Titandioxid bezogen im Verhältnis 1 bis 4 zu 1 enthält.

geändert gemäß Eingabe

X eingegangen am 9.3.71 Mr 11.1.72